



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 533 057 A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92115499.3

⑮ Int. Cl. 5: A01N 25/04, A01N 43/76,
//(A01N43/76,25:04)

⑭ Anmeldetag: 10.09.92

⑯ Priorität: 14.09.91 DE 4130707
29.10.91 DE 4135587

⑰ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.03.93 Patentblatt 93/12

⑰ Erfinder: Heinrich, Rudolf, Dr.
Taunusstrasse 19

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT

⑰ Erfinder: Haase, Detlev, Dr.
Auf der Krautweide 1
W-6231 Sulzbach (Ts.)(DE)
Erfinder: Maier, Thomas Dr.
Rauenthaler Weg 22
W-6000 Frankfurt am Main 71(DE)

⑯ Selektive herbizide Mittel in Form konzentrierter Mikroemulsionen.

⑯ Die Erfindung betrifft neue herbizide Mittel, welche herbizide Wirkstoffe aus der Klasse der Phenoxyphenoxy- und der Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, einen Dispergator aus der Klasse der Fettalkohol-polyoxypropylene-polyoxyethylen-ether und/oder der Polyoxyethylen-polyoxypropylene-Blockcopolymeren, Emulgator oder Netzmittel aus der Gruppe dodecylbenzolsulfonsaures Calcium, Fettsäurepolyglykolester, der ethoxylierten Nonylphenole und der Alkanolpolyglykether, organische Lösungsmittel und Wasser enthalten, in Form chemisch und anwendungstechnisch stabiler niedrigviskoser Mikroemulsionen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Mikroemulsionen durch Röhren, Schütteln oder statisches Mischen. Vor der biologischen Anwendung dieser Formulierungen werden diese mit Wasser gemischt und ergeben so anwendungstechnisch einwandfreie Spritzbrühen.

EP 0 533 057 A1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft neue flüssige selektive herbizide Mittel, welche die Wirkstoffe in Form chemisch und anwendungstechnisch stabiler niedrigviskoser Mikroemulsionen enthalten.

Aus der EP-A-118759 und dem kanadischen Patent 1227353 ist bekannt, daß Lösungen von Phenoxy-phenoxy-carbonsäuren und deren Derivaten in aromatischen Lösungsmitteln mit Hilfe von endständig phosphorylierten Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren in wässriger Phase zu milchig-weißen konzentrierten Emulsionen formuliert werden können. Dabei kann es allerdings vorkommen, daß bei Verwendung größerer Netzmittelmengen und höherer Wirkstoffmengen, schwer fließende, hochviskose Makroemulsionen entstehen, die bei der Applikation zu Schwierigkeiten führen können.

Es ist ferner bekannt, herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der Phenoxyphenoxy-Herbizide und der Benzoxazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester mit anderen selektiv herbizid wirkenden Verbindungen oder mit Kulturpflanzen schützenden Mitteln (Safenern) zum Zwecke einer Optimierung des Wirkungsspektrums zu chemisch und anwendungstechnisch stabilen Fertigformulierungen zu kombinieren.

In der EP-A-174562 und dem US-Patent 4639266 wird beschrieben, herbizid wirksame Benzoxazolyloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivate, wie z. B. 2-[4-(6-Chlor-1,3-benzoxazol-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-ethylester (Fenoxyprop-ethyl) mit Safenern aus der Gruppe der gegebenenfalls substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazol-Verbindungen in der Weise zu kombinieren, daß der Spritzbrühe kurz vor der Applikation des Fenoxyprop-ethyl entsprechende Anteile einer Formulierung des genannten 1,2,4-Triazols sowie weiterer herbizider Wirkstoffe, z.B. aus der Gruppe der Wuchsstoffe und anderer Verbindungen zugesetzt werden, um auf diese Weise die vorteilhaften biologischen Eigenschaften der Kombination dieser Wirkstoffe zu nutzen. Dieses Verfahren ist jedoch relativ umständlich und zeitraubend. In der Praxis kann es damit zu Fehldosierungen führen.

Es bestand daher die Aufgabe, diese Schwierigkeiten zu umgehen und biologisch wirksame, homogene und chemisch sowie anwendungstechnisch stabile Zubereitungen dieser Wirkstoffe in Form umweltfreundlicher, niedrigviskoser Mikroemulsionen herzustellen, die den in der Praxis gestellten Anforderungen entsprechen.

Dabei war insbesondere zu beachten, daß sich die unterschiedlichen Wirkstoffklassen in Gegenwart üblicher Formulierungshilfsmittel und Stabilisatoren bei erhöhten Lagertemperaturen gegenseitig negativ beeinflussen können und sich dann, vor allem bei längeren Lagerzeiten, chemisch merklich

verändern und zu biologisch weniger wirksamen oder gar unwirksamen Komponenten führen. Diese Nachteile werden mit der vorliegenden Erfindung überwunden. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Verwendung von ausgewählten Emulgatoren mit den obengenannten Wirkstoffen transparente Mikroemulsionen hergestellt werden können, die auch nach längerer Lagerung sowohl in der Kälte als auch bei höheren Temperaturen physikalisch und chemisch stabil bleiben und keine Inhomogenitäten zeigen.

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige, selektive herbizide Mittel auf Basis umweltfreundlicher konzentrierter Mikroemulsionen, welche neben

- a) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Klasse der Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivate,
- b) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der substituierten 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole, der substituierten 1-Aryl-5-alkoxycarbonyl-5-alkyl-pyrazolin-3-carbonsäureester und der 5-substituierten 8-Chinolinoxysäigessigsäureester,
- c) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung aus der Klasse der substituierten Aryloxyalkansäuren und der halogenierten Hydroxybenzonitrile,
- d) mindestens einen Dispergator aus der Klasse der Fettalkohol-polyoxypropylene-polyoxyethylen-ether und der Polyoxyethylen-polyoxypropylene-Blockcopolymeren,
- e) gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäure- und/oder Phosphorsäureester von aliphatischen Mono-, Di- oder Polyalkoholen als stabilisierendes Agens,
- f) mindestens einen Emulgator oder ein Netzmittel aus der Gruppe dodecylbenzolsulfonsaures Calcium, Fettsäurepolyglykolester, wie ethoxyliertes Rizinusöl, der ethoxylierten Nonylphenoole und der Alkanolpolyglykolether,
- g) ein oder mehrere organische Lösungsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aromaten, Ketonen und Pyrrolidonen,
- h) gegebenenfalls mindestens ein Cosolvent und/oder Frostschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Polyglykole und Zuckeralkohole, Zuckern und Harnstoff,
- i) gegebenenfalls mindestens ein Dispergiermittel aus der Reihe der Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit einer aromatischen Sulfinsäure, wie [®]Dispergiermittel SS (Hoechst AG) und
- j) Wasser enthalten.

Als herbizide Phenoxy- oder Heteroaryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivate werden vorzugsweise die substituierten Phenoxy-phenoxy-, Chinoxalyloxy-phenoxy-, Pyridyloxy-phenoxy-,

Benzoxazolyloxy-phenoxy- oder Benzthiazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester in Form der reinen optischen Isomeren oder als Isomerengemische (z. B. Racemate) eingesetzt. Diese Verbindungen sind beispielsweise aus DE-A-2136828, US-Patent 4238626, DE-A-2223894, US-Patent 3954442, GB-Patent 2042539, GB-Patent 1599121, DE-A-2640730 und US-Patent 4130413 bekannt. In Frage kommen insbesondere die (C₁-C₄)-Alkyl-, (C₂-C₄)-Alkenyl- oder (C₃-C₄)-Alkinyl-ester oder deren Salze.

Von diesen Herbiziden (Komponente (a)) sind insbesondere zu nennen die Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivate wie 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (Diclofop-methyl), 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (DE-A-2601548), 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (US-Patent 4808750), 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (DE-A-2433067), 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester (US-Patent 4808750), 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäure-methylester (s. DE-A-2417487), 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säure-ethylester, 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester, (DE-A-2433067),

"einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, wie 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester, (EP-A-2925), 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäure-propargylester (EP-A-3114), 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester, [Haloxyfop-methyl] und der entsprechende 2-Ethoxyethylester (Haloxyfop-2-ethoxyethyl); EP-A-3890], 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (EP-A-3890), 2-(4-(3-Chlor-5-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-propargylester (EP-A-191736), 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäure-butylester (Fluazifopbutyl), 2-[2-[4-(3,5-dichlor-2-pyridyloxy)-phenoxy]-propionyl]-1,2-oxazolidin (Isoxapyrifop) und

"zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, wie 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl), 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester und -ethylester (J.Pest.Sci., Vol. 10, 61 (1985)), 2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester und -2-isopropylidenaminoxy-ethylester (Propaquizafop u. Ester), 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester (Fenoxapropethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-

phenoxypropionsäure-ethylester (Fenxiapropethyl; DE-A-2640730).

Geeignete Verbindungen für die gegebenenfalls zu verwendende Komponente (b) der erfundungsgemäßen Mittel sind die in der EP-A-174562 genannten Verbindungen, vorzugsweise die 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(C₁-C₄)-alkoxy-carbonyl-5-halogenalkyl-1,2,4-triazol-Verbindungen, insbesondere die 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-halogenalkyl-1,2,4-triazole, wobei der Halogenalkylrest vorzugsweise CCl₃, CHCl₂, CHF₂CF₂ bedeutet, insbesondere 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol. Außerdem sind geeignet 1-(Halogenaryl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-alkyl-pyrazolin-3-carbonsäureester, wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-ethoxycarbonyl-5-methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester, sowie Chinolinoxyalkancarbonsäure-Derivate wie die (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureester.

Als gegebenenfalls zu verwendende Komponente (c) eignen sich Salze oder Fettsäureester von substituierten Aryloxyalkansäuren, vorzugsweise substituierte Phenoxyessigsäure-Derivate, wie z. B. 2,4-D-butyl oder 2,4-D-octyl-Verbindungen sowie MCPA-butyl oder MCPA-octyl, ferner weitere substituierte Phenoxy-alkansäure-Derivate wie Mecoprop-isoctyl oder Mecoprop-P-isobutyl, MCPB-ethyl oder MCPB-isoctyl sowie Bromoxynil- oder Ioxyniloctanoat. Die hier genannten Verbindungen sind beschrieben in "The Pesticide Manual", 9. Auflage.

Geeignete Dispergatoren (d) sind z.B. Alkylether von Polyoxypropylen-polyoxyethylen-Blockcopolymerisaten, insbesondere einfache Fettalkoholpolyoxypropylen-polyoxyethylen-ether, wie z. B. die der (C₃-C₇)-Alkohole, insbesondere des n-Butanol oder des Isobutanol, wie HOE S3510, HOE S1816 (beide: Hoechst AG) und ®Rewopal (Rewo Chemie).

Als Komponente (e) mit stabilisierender Wirkung sind niedrigmolekulare Ester aus Carbonsäuren mit Alkoholen, Diolen oder Polyolen von besonderem Interesse, beispielsweise Ester aus aliphatischen (C₂-C₅)-Carbonsäuren und linearen oder verzweigten aliphatischen (C₂-C₁₂)-Alkoholen, -Diolen oder -Polyolen. Bevorzugt sind dabei Ester von Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Pentansäure, insbesondere Essigsäure, mit Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, t- und 2-Butanol, Isobutanol, n- oder 2-Pentanol, Isopentanol, n- oder 2-Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol und Dodecanol, oder Diolen, wie Glykol, Propandiol, Butandiol und Hexandiol, oder Polyolen, wie Glycerin, Pentaerythrit und Hexit.

Bevorzugt sind insbesondere Ester von Essigsäure mit (C₂-C₆)-Alkoholen oder mit Diolen wie

1,4-Butandiol oder mit Triolen wie Glycerin.

Als Komponente (f) eignen sich handelsübliche Emulgatoren, vorzugsweise ein oder mehrere aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, wie dodecylbenzolsulfonsaures Calcium und Fettsäurepolyglykolester, wie ethoxyliertes Rizinusöl. Gegebenenfalls enthaltene Netzmittel sind vorzugsweise aus der Gruppe der Alkylphenolpolyglykolether und Alkanolpolyglykolether.

Das erfindungsgemäß zu verwendende ethoxylierte Rizinusöl enthält insbesondere 20 bis 60 EO-Einheiten (EO = Ethylenoxid). Beispielsweise können die Produkte Emulsogen EL 400 oder Emulsogen EL 360 (Hoechst AG) eingesetzt werden. Die ethoxylierten Nonylphenole enthalten 2 - 20 EO. Zu diesen zählt beispielsweise Arkopal N 100 (Hoechst AG). Als Alkanolpolyglykolether sind bevorzugt ethoxylierte (C₈-C₂₀)-Alkanole mit einem EO-Gehalt von 3 bis 20 EO, z. B. Genapol X 060 (Hoechst AG) zu nennen. Die Fettsäurepolyglykolester enthalten insbesondere 12 - 18 C-Atome im Fettsäureteil. Von den genannten Emulgatoren eignen sich erfindungsgemäß am besten ethoxyliertes Rizinusöl und die Alkanolpolyglykolether.

Darüberhinaus können den erfindungsgemäßen Formulierungen weitere übliche anionische oder nichtionische Emulgatoren oder Netzmittel, wie z. B. Alkyl-diglykolethersulfat-Na-Salze in geringen Mengen (bis zu 10 %) hinzugesetzt werden, ohne daß sich die Eigenschaften der Formulierungen wesentlich verändern. Der Anteil an Dispergiermittel aus der Reihe der Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit einer aromatischen Sulfonsäure beträgt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%.

Geeignet sind alle mit Wasser nicht mischbaren, für den Einsatz in der Landwirtschaft unbedenklichen Lösungsmittel, vorzugsweise aus den Gruppen der Aromaten, Ketone und Pyrrolidone.

Als aromatische Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, Xylole, höhersiedende Aromatenfraktionen, Methylnaphthaline sowie Lösungsmittel aus der Solvesso-Reihe (Esso), als Ketone insbesondere Cyclohexanon sowie Acetophenon, weiterhin Pyrrolidone, wie N-Methylpyrrolidon (NMP), oder Gemische der genannten Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel-Kombinationen enthalten einen Gesamtwirkstoffanteil von 3 - 50 Gew.-%, bevorzugt 20 - 35 Gew.-%; ferner 5 - 60 Gew.-%, bevorzugt 10 - 50 Gew.-% Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch; 10 - 40 Gew.-%, bevorzugt 15 - 25 Gew.-% Emulgatoren und/oder Netzmittel, 0,1 - 15 Gew.-%, bevorzugt 1 - 10 Gew.-% Cosolvent und/oder Frostschutzmittel sowie 5 - 70 Gew.-%, bevorzugt 15 - 50 Gew.-% Wasser.

Das Gewichtverhältnis wäßrige zu organische Phase kann in den Formulierungen zwischen 5:1 und 1:5 variieren.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel. Hierzu werden die obengenannten Komponenten in den erforderlichen Mengen vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10 und 60 °C, zweckmäßigerweise bei Raumtemperatur oder leicht darüber, in eine Zone hoher Turbulenz gebracht, bis sich die gewünschte homogene stabile transparente Mikroemulsion gebildet hat.

Im allgemeinen wird zur praktischen Durchführung des Verfahrens beispielsweise zunächst aus der Dispergator-Lösung, dem Netrmittel und gegebenenfalls zusätzlichem Wasser die wäßrige Phase hergestellt. Vorzugsweise wird danach der zu emulgierende in Wasser unlösliche Wirkstoff in dem organischen Lösungsmittel gelöst und mit den Emulgator-Anteilen versetzt. Die so entstandene organische Phase wird dann beim Mischen mit Wasser Scherkräften ausgesetzt, wie sie beispielsweise beim Rühren, in statischen Mischern, in Kolloidmühlen und/oder bei Behandlung mit einem Disolver auftreten. Die anfangs milchige Makroemulsion geht nach einiger Zeit in eine transparente Mikroemulsion über.

Das Dispergieren kann gegebenenfalls auch durch einen Schüttelvorgang oder in einem statischen Mischer erfolgen und wird zweckmäßigerweise so lange fortgesetzt, bis die Zubereitung in sich homogen ist. Der Dispergierungsvorgang wird zweckmäßigerweise bei Raumtemperatur durchgeführt, kann aber auch in der Kälte oder bei erhöhten Temperaturen erfolgen.

Die so hergestellten Formulierungen sind als Mikroemulsionen stabil gegen chemischen Abbau der Wirkstoffe und gegen Phasentrennungen, auch bei vergleichsweise hohen Wirkstoffgehalten. Sie sind deshalb sehr gut lagerstabil und auch für die Lagerung unter klimatisch ungünstigen Bedingungen, insbesondere auch bei höheren Temperaturen von 30 bis 50 °C geeignet.

Vor der biologischen Anwendung der Formulierungen werden diese mit Wasser gemischt und ergeben anwendungstechnisch einwandfreie Spritzbrühen (Die gebrauchsfertige Verdünnung ist vorzugsweise 1:200 bis 1:400).

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, ohne daß diese darauf beschränkt wäre:

Beispiel 1

4,3 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl werden in 35,0 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219 - 282 °C) unter Rühren bei 20 - 30 °C gelöst und danach mit 1,1 Gew.-% eines 1-Aryl-3-

alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazols (z.B. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-trichlorphenyl-1,2,4-triazol) versetzt. Dazu gibt man 16,6 Gew.-% Nonylphenol 10 EO und 8,0 Gew.-% eines (C₁₂-C₁₈)-Fettsäurepolyglykolesters 40 EO und 8,0 Gew.-% einer 70 %igen butanolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure. In einem anderen Rührgefäß werden 16,0 Gew.-% Wasser mit 4,0 Gew.-% n-Butoxy-polyoxypropyle-polyoxyethylen-ether, 3,0 Gew.-% eines ethoxylierten Sojaöls und 4,0 Gew.-% Glycerin gerührt. Zu dieser Lösung setzt man unter weiterem Rühren die organische Phase zu und röhrt bis zur Bildung einer niedrigviskosen, transparenten Mikroemulsion.

Beispiel 2

8,5 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl werden in 30,0 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219 - 282 °C) unter Rühren bei 20 - 30 °C gelöst und danach mit 2,1 Gew.-% eines 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazols (z.B. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol) versetzt. Dazu gibt man 20,4 Gew.-% Nonylphenol 10 EO und 6,0 Gew.-% eines (C₁₂-C₁₈)-Fettsäurepolyglykolesters 40 EO und 6,0 Gew.-% einer 70 %igen butanolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure. In einem anderen Rührgefäß werden 16,0 Gew.-% Wasser mit 4,0 Gew.-% n-Butoxy-polyoxypropyle-polyoxyethylen-ether, 3,0 Gew.-% eines ethoxylierten Sojaöls und 4,0 Gew.-% Glycerin gerührt. Zu dieser Lösung setzt man unter weiterem Rühren die organische Phase zu und röhrt bis zur Bildung einer niedrigviskosen, transparenten Mikroemulsion.

Beispiel 3

8,16 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl werden in 35,75 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219 - 282 °C) und 5,0 Gew.-% NMP unter Rühren bei 20 - 30 °C gelöst. Dazu gibt man 4,08 Gew.-% eines 1-Aryl-5-alkoxycarbonyl-5-alkyl-pyrazolin-3-carbonsäureesters (z.B. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-ethoxycarbonyl-5-methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester) sowie 12,01 Gew.-% Nonylphenol 10 EO und 6,0 Gew.-% eines (C₁₂-C₁₈)-Fettsäurepolyglykolesters 40 EO. Zu der klaren Lösung gibt man 12,0 Gew.-% einer 70 %igen butanolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure. In einem anderen Rührgefäß werden 13,0 Gew.-% Wasser mit 2,0 Gew.-% n-Butoxy-polyoxypropyle-polyoxyethylen-ether und 2,0 Gew.-% Glycerin gerührt. Zu dieser Lösung setzt man unter weiterem Rühren die organische Phase zu und röhrt bis zur Bildung einer niedrigviskosen, transparenten Mikroemulsion.

Beispiel 4

6,13 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl werden in 43,63 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219 - 282 °C) und 3,0 Gew.-% NMP unter Rühren bei 20 - 30 °C gelöst. Dazu gibt man 3,1 Gew.-% eines 1-Aryl-5-alkoxycarbonyl-5-alkyl-pyrazolin-3-carbonsäureesters (z.B. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-ethoxycarbonyl-5-methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester) sowie 9,14 Gew.-% Nonylphenol 10 EO und 7,0 Gew.-% eines (C₁₂-C₁₈)-Fettsäurepolyglykolesters 40 EO. Zu der klaren Lösung gibt man 11,0 Gew.-% einer 70 %igen butanolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure. In einem anderen Rührgefäß werden 13,0 Gew.-% Wasser mit 2,0 Gew.-% eines n-Butoxy-polyoxypropyle-polyoxyethylen-ethers und 2,0 Gew.-% Glycerin gerührt. Zu dieser Lösung setzt man unter weiterem Rühren die organische Phase zu und röhrt bis zur Bildung einer niedrigviskosen, transparenten Mikroemulsion.

Beispiel 5

6,13 Gew.-% Fenoxaprop-P-ethyl werden in 44,63 Gew.-% eines Aromatengemisches (Siedebereich 219 - 282 °C) und 3,0 Gew.-% NMP unter Rühren bei 20 - 30 °C gelöst. Dazu gibt man 3,1 Gew.-% eines 1-Aryl-5-alkoxycarbonyl-5-alkyl-pyrazolin-3-carbonsäureesters (z.B. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-ethoxycarbonyl-5-methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester) sowie 9,14 Gew.-% Nonylphenol 10 EO und 7,0 Gew.-% eines (C₁₂-C₁₈)-Fettsäurepolyglykolesters 40 EO. Zu der klaren Lösung gibt man 8,0 Gew.-% einer 70 %igen butanolischen Lösung des Ca-Salzes der Dodecylbenzolsulfonsäure. In einem anderen Rührgefäß werden 14,0 Gew.-% Wasser mit 2,0 Gew.-% eines n-Butoxy-polyoxypropyle-polyoxyethylen-ethers und 3,0 Gew.-% Glycerin gerührt. Zu dieser Lösung setzt man unter weiterem Rühren die organische Phase zu und röhrt bis zur Bildung einer niedrigviskosen, transparenten Mikroemulsion.

Patentansprüche

1. Mikroemulsion, enthaltend:
mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Klasse der Phenoxyphenoxy- und der Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, mindestens einen Dispergator aus der Klasse der Fettalkoholpolyoxypropyle-polyoxyethylen-ether und der Polyoxypropyle-Blockcopolymeren, mindestens einen Emulgator oder ein Netzmittel aus der Gruppe dodecylbenzolsulfonsaures Calcium, Fettsäurepolyglykolester der ethoxylierten Nonylphenole und der Alkanolpolygly-

kolether,
ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe be-
stehend aus Aromaten, Ketonen und Pyrrolido-
nen und Wasser.

2. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1, zusätzlich
enthaltend mindestens eine Verbindung ausge-
wählt aus der Gruppe der 1-Aryl-3-
alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole, 1-Aryl-5-
alkoxycarbonylpyrazolin-3-carbonsäureester
und 5-substituierten 8-Chinolinoxyessigsäure-
ester.

3. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1 oder 2, zu-
sätzlich enthaltend mindestens eine Verbin-
dung aus der Klasse der substituierten Ary-
loxyalkansäuren und/oder der halogenierten
Hydroxybenzonitrile.

4. Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1
bis 3, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere
Carbonsäure- und/oder Phosphorsäureester
von aliphatischen Mono-, Di- oder Polyalkoho-
len als stabilisierendes Agens.

5. Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1
bis 4, zusätzlich enthaltend mindestens ein
Cosolvent und/oder Frostschutzmittel ausge-
wählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolen,
Zuckern und Harnstoff.

6. Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1
bis 5, zusätzlich enthaltend mindestens ein Dis-
pergiermittel aus der Reihe der Kresol-
Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit einer
aromatischen Sulfonsäure.

7. Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1
bis 6, enthaltend 3 - 50 Gew.-%, bevorzugt 20
- 35 Gew.-% Wirkstoff; 5 - 60 Gew.-%, bevor-
zugt 10 - 50 Gew.-% Lösungsmittel oder Lö-
sungsmittelgemisch; 10 - 40 Gew.-%, bevor-
zugt 15 - 25 Gew.-% Emulgator und/oder Netz-
mittel; 0,1 - 15 Gew.-%, bevorzugt 1 - 10
Gew.-% Cosolvent und/oder Frostschutzmittel
sowie 5 - 70 Gew.-%, bevorzugt 15 - 50 Gew.-
% Wasser.

8. Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1
bis 7, enthaltend Fenoxyprop-ethyl in der D-
Form oder als Stereoisomerengemisch.

9. Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1
bis 8, enthaltend mindestens eine Verbindung
aus der Reihe 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-
ethoxycarbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol, 1-
(2,4-Dichlorphenyl)-5-ethoxycarbonyl-5-methyl-

5 pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester und (5-
Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureester.

10. Verfahren zur Herstellung einer Mikroemulsion
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Komponenten in
den erforderlichen Mengen in eine Zone hoher
Turbulenz bringt.

10 11. Verwendung einer Mikroemulsion gemäß ei-
nem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung
wäßriger Zubereitungen von pestiziden Wirk-
stoffen.

15 Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat-
ten : ES

1. Verfahren zur Herstellung einer Mikroemulsion,
enthaltend: mindestens einen herbiziden Wirk-
stoff aus der Klasse der Phenoxyphenoxy- und
der Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-Deriva-
te,
mindestens einen Dispergator aus der Klasse
der Fettalkoholpolyoxypropylene-
polyoxyethylen-ether und der
Polyoxypropylene-Blockcopolymeren,
mindestens einen Emulgator oder ein Netzmit-
tel aus der Gruppe dodecylbenzolsulfonsaures
Calcium, Fettsäurepolyglykolester der ethox-
ylierten Nonylphenole und der Alkanolpolygly-
kolether,
ein oder mehrere organische Lösungsmittel,
vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe be-
stehend aus Aromaten, Ketonen und Pyrrolido-
nen und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß
man die Komponenten in den erforderlichen
Mengen in eine Zone hoher Turbulenz bringt.

20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung
einer Mikroemulsion, zusätzlich enthaltend
mindestens eine Verbindung aus der Gruppe
der 1-Aryl-3-alkoxycarbonyl-5-alkyl-1,2,4-triazole,
der 1-Aryl-5-alkoxycarbonylpyrazolin-3-car-
bonsäureester und der 5-substituierten 8-Chi-
nolinoxyessigsäureester.

25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Her-
stellung einer Mikroemulsion, zusätzlich enthal-
tend mindestens eine Verbindung aus der
Klasse der substituierten Aryloxyalkansäuren
und/oder der halogenierten Hydroxybenzonitrile.

30 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3
zur Herstellung einer Mikroemulsion, zusätzlich
enthaltend einen oder mehrere Carbonsäure-
und/oder Phosphorsäureester von aliphati-
schen Mono-, Di- oder Polyalkoholen als stabi-

lisierendes Agens.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung einer Mikroemulsion, zusätzlich enthaltend mindestens ein Cosolvent und/oder Frostschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Polyolen, Zuckern und Harnstoff. 5
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung einer Mikroemulsion, enthaltend mindestens ein Dispergiermittel aus der Reihe der Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit einer aromatischen Sulfonsäure. 10
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung einer Mikroemulsion, enthaltend 3-50 Gew.-%, bevorzugt 20 - 35 Gew.-% Wirkstoff; 5 - 60 Gew.-%, bevorzugt 10 - 50 Gew.-% Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch; 10 - 40 Gew.-%, bevorzugt 15 - 25 Gew.-% Emulgator und/oder Netzmittel; 0,1 - 15 Gew.-%, bevorzugt 1 - 10 Gew.-% Cosolvent und/oder Frostschutzmittel sowie 5 - 70 Gew.-%, bevorzugt 15 - 50 Gew.-% Wasser. 15
20
25
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung einer Mikroemulsion, enthaltend Fenoxaprop-ethyl in der D-Form oder als Stereoisomerengemisch. 30
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zu Herstellung einer Mikroemulsion, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Reihe 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-ethoxycarbonyl-5-methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-ethylester und (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureester. 35
10. Verwendung einer Mikroemulsion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung wässriger Zubereitungen von pestiziden Wirkstoffen. 40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5499

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch
A	EP-A-0 330 904 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) ---	
A	EP-A-0 257 286 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) ---	
D, A	EP-A-0 118 759 (HOECHST AKTIENGESELLSHAFT) -----	
KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)		
A01N25/04 A01N43/76 //(A01N43/76, 25:04)		
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)		
A01N		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Rechercherort DEN HAAG	Abgeschl. datum der Recherche 04 JANUAR 1993	Prüfer DONOVAN T.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.